

半導体表面に関する研究

著者	塩田 郁雄
号	486
発行年	1974
URL	http://hdl.handle.net/10097/9222

氏 名	しお 塩 た 田 いく 郁 お 雄
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 5 0 年 3 月 2 5 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 電 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	半 導 体 表 面 に 関 す る 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 西 沢 潤 一
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 西 沢 潤 一 東 北 大 学 教 授 吉 田 重 知 東 北 大 学 教 授 高 橋 正 東 北 大 学 助 教 授 宮 本 信 雄

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

半導体表面の物性を制御することは素子の特性向上, 信頼性などの点に鑑み非常に重要である。現在に至るまで Si-SiO₂ 界面の性質はプレーナ技術及び MOS 型電界効果トランジスタ等に関連してかなり良く研究されてきている。しかしながら熱酸化により形成される SiO₂ 膜は大電力用素子の表面不活性化用膜としては使用できない。本論文では先ず, 西沢らにより開発された低温低圧 (~ 350℃, 10⁻⁶ Torr) 処理法による大電力用素子の表面不活性化機構について述べる。更に Si 表面の物性についても言及する。高速スイッチング素子を実現するために導入される金 (Au) が表面物性に与える影響を知ること表面不活性化と関連して重要なことである。以上の各点を主に電子スピン共鳴吸収法 (ESR) を中心とした方法により研究した。

第2章 実験方法の概説

この章では先ず電子スピン共鳴吸収法 (ESR) の半導体表面への適用の意義について述べられ、次いでESR測定、オージェ電子分光法 (AES) 及びX線光電子分光法 (ESCA) の概説も与えている。

第3章 真空ベーキングによるSi表面の不活性化機構について

この章では真空ベーキングに関する実験結果とそれに対する検討が与えられる。実験結果は、本研究によりはじめて明らかにされた“光照射により誘起されたESR線”を考慮して暗状態及び光照射状態での測定に分類されて述べられる。

真空 (10^{-6} Torr) 中で化学エッチングしたSi表面を加熱するとESR中心が形成された。このESR中心は雰囲気ガスと敏感に相互作用する。空気導入後のESR強度を図1に示す。このESR吸収線は $g = 2.005 \sim 2.0035$ (真空ベーキング温度により異なる) の g 因子をもち等方的である。半値幅も熱処理温度により特徴的に振舞う。以後このESR吸収線を broad line と呼ぶ。更に空气中、 O_2 、 O_3 中等酸化性のガス雰囲気中で新たに $g = 2.002$ (H.L. (111)) の狭いESR線が現れる (以後 narrow line)。narrow line は雰囲気ガス交換に際してかなり可逆的に変化するが broad line は殆んど変化しない。更にオゾン (O_3) 吸着では両 line とともに初期の短時間のうちに急増するが broad line は過度の吸着により漸減し、narrow line は逆に漸増する。これらのESR線はSi表面を直接酸化しても観測されず必ず真空中熱処理が必要である。つまり酸素不足かつ乾燥雰囲気中熱処理により形成される。broad line は空气中熱処理により形成される。broad line は空气中 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で 0.25 eV の活性化エネルギーをもって減少する。

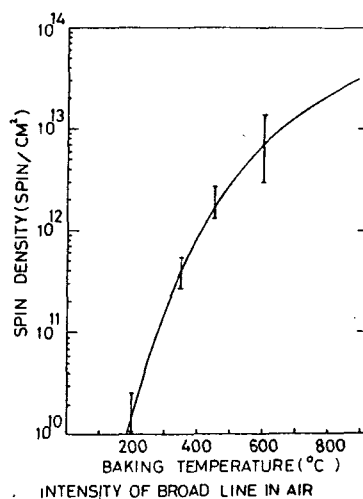


図1

図1に示すように broad line は真空ベーキング温度が上昇するにつれて増大するが narrow line はそのような傾向はない。broad line を与える中心と表面準位との対応を見るため各種雰囲気中で ESR 測定と合せて表面電気抵抗及び交流電界効果移動度 (μ) を測定した (図2)。

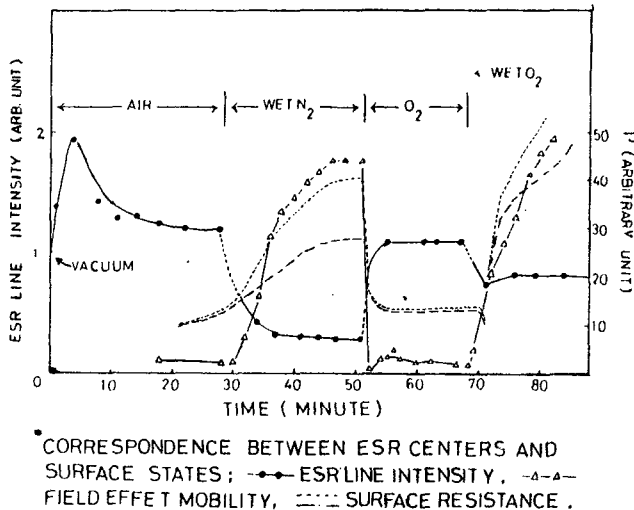


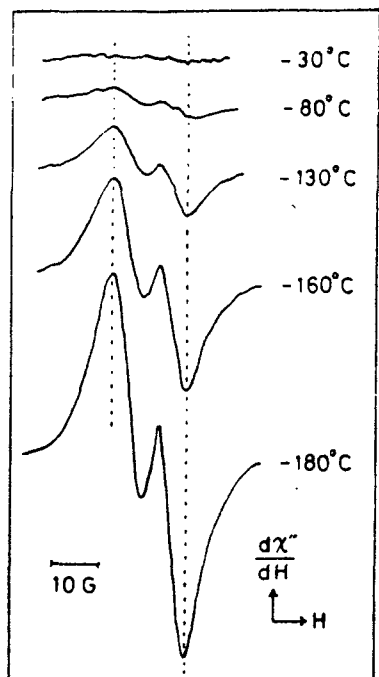
図 2

その結果、n 形半導体ではこの ESR 中心はアクセプタ形の表面準位と一対一に対応していることが帰結された。従って、真空ベーキングによる表面抵抗の変化を考慮するとこの broad line を与える常磁性表面準位が表面不活性化に大きな役割を担っていることになる。

エッチングした Si 表面にバンドギャップエネルギー ($E_g \approx 1.1 \text{ eV}$, 77°K) 以上の光を照射すると 2 つの大きな ESR 線 ($g = 2.007 \sim 8$, 2.004) が現れた。測定温度依存性を図3に示す。強度は T^{-2} に近い依存性を示す。これらの光 ESR 線は雰囲気に極めて敏感に反応し、室温排気により連続的にその強度を減じる。しかし再び空気を導入すると只ちに元の強度に回復する。従ってこれらの ESR 中心は吸着物が関係していることは明らかである。次に昇温排気をすると真空雰囲気中ではもちろん光 ESR 線は消滅しているが空気を導入すると再び出現する。しかし、その強度は 200°C 熱処理でかなり減じられ 600°C では A 線 ($g = 2.007 \sim 8$) は消滅し、B 線 ($g = 2.004$) も非常に弱くなる。他方、前述したように暗状態での測定では broad line が高温真空ベーキング程その強度を増していることはこれらの ESR 中心を具体的に考える場合非常に重要な情報を与えるものと思われる。

光 ESR 線はその中心が表面に存在しているにも拘らず Si 内部の性質である不純物濃度に大きく依存する。つまり燐不純物についてみれば $\sim 10^{15} \text{ P/cm}^3$ 以上の濃度では観測されない。図3の結果は 10^{13} P/cm^3 の試料により得られたものである。しかし例え高比抵抗であってもそれ

が深いエネルギー準位を形成する金（Au）などにより補償された結界であるならば光 ESR 線は観測されない。以上のことは光 ESR 線を観測するには高寿命の Si が必要であることを示している。更に特徴的なことは光 ESR 線の位相が通常の ESR 吸収線のそれと 180 度異なっていることである。この位相反転は実験の結果本質的な現象に根ざしていることがわかったがこの新しい現象の機構は第 4 章で説明される。



TEMPERATURE DEPENDENCE
OF THE PHOTOINDUCED ESR LINES:
A (LEFT) AND B (RIGHT)

図 3

て真空ベーキングによる表面不活性化機構を説明できる。

第 4 章 光 ESR 線の検出メカニズムについて

前章で報告された光 ESR 線は本研究によりはじめて観測されたもので、通常の ESR 検出メカニズムでは理解できない。この章では光 ESR 線の一大特徴である位相反転現象を理解することにより新しい ESR の検出メカニズムを解明する。

最近 Lepine らにより報告されたスピニに依存した光伝導現象を取り入れて考える。通常の ESR 吸収では共鳴時の Q 値の変化 ΔQ は常に負であるがこの効果を考慮すると $\Delta Q > 0$ となり得ることが簡単な計算により確認された。更に ESR と同時に光伝導度を測定したところ全く相似の

光 ESR 線は broad line と全く反対に低温酸化によりその強度を増し、真空中加熱により減少する。また酸素の室温選択吸着では現れないで空気の導入が必要なことから光 ESR 線形成に関与している物質は水 (H_2O) であることが推測される。従って以上述べた暗及び光照射状態の実験結果を総合して考えると化学エッチング及びそれに引続く脱イオン水による停止洗浄の際高度に水和された Si 表面が真空ベーキングにより脱水されることにより broad line は増大し、逆に光 ESR 線は減少することになる。これより broad line は $SiO\cdot$ に、narrow line は $SiO_2\cdot$ に帰すことができる。光 ESR 線は Si 表面上の、水の吸着サイトである $SiOH$ に大きく依存することになる。

従って真空中 350°C 付近で加熱することによりちょうど Si 表面準位が形成されるとし

スペクトルが得られた。従って共鳴時の常磁性吸収損を上回って誘電損が軽減されるという機構で光ESR線の諸性質をうまく説明できることが証明された。

第5章 金を拡散したシリコンー酸化膜系の性質

金拡散技術はダイオード、トランジスタ、サイリスタ等の高速スイッチング素子を実現するための基本的なプロセスの一つである。しかしながら金拡散現象そのもの及びそれに付随した現象に関しても今なお十分に現解されているとは言いがたい。特に酸化膜を含むSi表面のAuの関係した表面準位の具体的構造などは殆んど知られていない。本章ではこのような認識のもとに種々の拡散雰囲気（N₂，真空（ $\sim 10^{-5}$ Torr），O₂）中でAuを拡散し、その表面状態を調べたものである。つまり絶縁膜を含むSi表面系の電子的構造をESR法により化学結合状態をESCAにより、また表面元素分析をAESにより夫々の特徴を活かしつつ、有機的に組合せて解析を試みたものである。以下に主な実験結果及び簡単な検討を与える。

うすい酸化膜上にAuを蒸着して拡散すると900℃以上の温度で $g=1.9990(77^\circ\text{K})$ $\Delta H = 3 \sim 4$ Gauss (77°K)の等方的なESR吸収線が現れる。このESR線は金を蒸着した面から現れるものでその裏面には常磁性欠陥は存在しない。更に表面から1000Å以内に約70%が分布している。金を拡散しない比較試料では観測されないこと、金蒸着膜厚依存性をもつことつまり $\sim 200\text{\AA}$ 以下ではESR線は観測されないことなどを考慮するとESR中心形成には明らかに金拡散の効果が関与していることになる。しかしその半値幅の値からみて核スピン $I = 3/2$ （自然存在比100%）をもつ金原子が直接ESR中心に関与していないことは明らかである。因みに同じく $I = 3/2$ （100%）のSi中のAs不純物による伝導電子は $g=1.998$ ， $\Delta H \approx 20\text{G}$ （ $\sim 10^{18}\text{As}/\text{cm}^2$ ， 77°K 測定）のESR吸収線を与える。

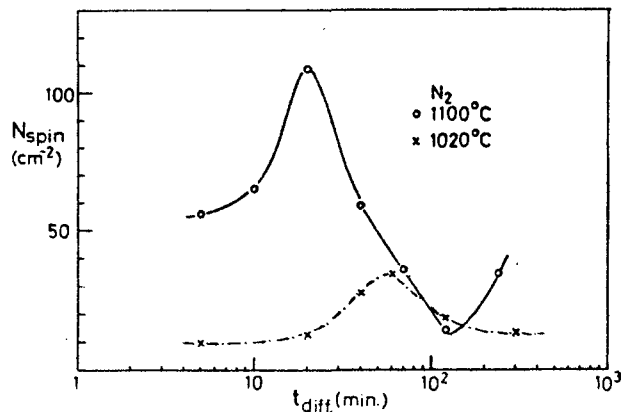


図 4

E S R線の拡散雰囲気依存性は特に半値幅の測定温度依存性に顕著に現れ常温付近では N_2 中拡散によるものが最も広く次に真空 $>O_2$ の順となる。同様に拡散時間依存性にもその差が現れる。一例として N_2 中の場合を図4に示す。これらのE S R線は低温($<600^\circ C$)wet N_2 中熱処理により簡単に消滅し同温の真空中加熱で完全に回復するという可逆性を有している。従ってこれらの結果を総合して考えるとE S R中心は金拡散雰囲気中に微量含まれる水分によりSi表面の酸化膜が還元作用を受け、その結果Siの不對電子が出現したとして説明される。金導入の効果は電子線及びX線二結晶法回折などの実験により確かめられた如く、Si表面に数多欠陥を形成し結晶性を損なわしめ上述の反応を起り易くするという間接的なものであると思われる。このような事実はE S C A測定により金拡散特に N_2 中拡散においてSi $L_{2,3}$ ピークよりも約2 eVだけ高結合エネルギー側に化学シフトしたピークが現れること(図5)及びA E Sの結果からも予測できる。本論文ではこのE S C Aのサブピークについて詳細に論じられている。合わせてSi- SiO_2 界面の金に関連した表面準位の具体的構造をモデルをたてて説明した。

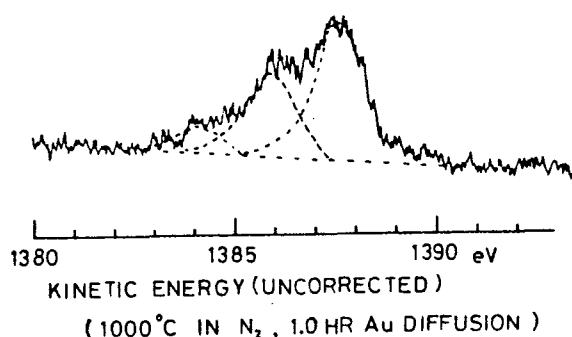


図5

第6章 まとめ

本章では本研究により新たに得られた知見を簡単にまとめている。

審 査 結 果 の 要 旨

半導体特にシリコンの表面に関する研究には、雰囲気の影響を受けないようにする不活性化及び表面物性の解明という基礎応用の両面に究明さるべき未解明の事実が甚だ多くある。現在まで集積回路や小電力のシリコンデバイスでは、その電気的特性を犠牲にして不活性化が行われてきた。しかし電気的特性に対する要求の厳しい電力用シリコンデバイスでは、電気的特性を損ずることの少ない350℃程度で真空中熱処理を行って不活性化が行われてきた。

本論文は、未だ基礎的究明の充分に行われていない低温熱処理による表面の変化を明らかにしたものであって、全文6章よりなる。

第1章序論では、この研究の計画されるに至った経緯についてのべている。第2章は、本研究に使用した電子共鳴吸収測定法、オージェ電子分光法、X線電子分光法の説明とそれによって得られるスペクトラムの解析法についてのべたものである。

第3章では、低温酸化した試料、化学的に腐蝕した試料の電子共鳴吸収スペクトラムとその光照射による変化を測定した結果についてのべ、これらの結果に基づいて予想される物理化学的機構についてのべている。

先ず、低温熱処理の進行に伴って吸収巾6.7 Gaussの比較的巾の広い吸収が増加するが、この等方的吸収に対し、空気などを導入すると巾数Gauss程度の鋭く且つ磁場方向によって変化する吸収が現れることを観測し、酸化性及び水蒸気を含む気体の導入による変化、温度による変化、熱処理による回復などを測定している。この結果、広い巾をもつ吸収は不安定亜酸化物の酸素イオンによるものであり狭い巾をもつ吸収は不安定酸化物の酸素イオンによる吸収であるとし、これらは従来赤外線吸収などによって求められていた情報と矛盾しないことをのべている。

第4章では、光照射を加えたときの電子共鳴吸収の機構についてのべている。特に光電導電流を同時に測定すると極めてよい対応を示すことから、この機構を新しい模型によって説明している。

第5章では、金の準位を導入しながら前章と同様の測定を行い、金が表面を通して拡散してゆく機構についてのべ、特に雰囲気の種類によって大きく変化することを見出している。第6章は総括である。

以上、本論文は実際によく利用されている状態におけるシリコン表面の物理化学的機構を初めて解明したもので多くの示唆と知見とを与え、半導体工学に資するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。